

Técnicas de Generación de Vapor acopladas a Espectrofotometría de Absorción Atómica

Apellidos, nombre	Martínez Guijarro M ^a Remedios (mmarting@hma.upv.es)
Departamento	Departamento de Ingeniería Hidráulica y Medio Ambiente
Centro	Escuela Técnica Superior de Ingeniería de Caminos Canales y Puertos Universitat Politècnica de València

1 Resumen de las ideas clave

En este objeto de aprendizaje aprenderás los principios generales en que se basan las técnicas de generación de vapor (Generación de Hidruros y Vapor frío) acopladas a Espectrometría de Absorción Atómica, sus aplicaciones y el equipamiento necesario para desarrollar esta técnica analítica.

La Generación de Hidruros es un proceso, en el cual la muestra disuelta en ácido diluido se mezcla con un agente reductor para la producción de hidruros volátiles. Estos compuestos volátiles (vapor) se producen a temperatura elevada para los elementos As, Bi, Pb, Se, Sb, Sn, Te. Para cuantificar el elemento que interesa analizar, los hidruros formados se hacen pasar a un equipo de Absorción Atómica.

La técnica de Vapor frío es un proceso similar a la Generación de Hidruros, con la única diferencia que el mercurio forma vapor de Hg^0 a temperatura ambiente y no requiere el calentamiento a elevadas temperaturas como en el caso de los elementos que forman hidruros.

2 Objetivos

Una vez que el alumno se lea con detenimiento este documento, será capaz de:

- Saber de forma general los principios de la técnica basada en la volatilización del elemento: **Técnica de Generación de Hidruros** y la **Técnica de Vapor Frío** (para el Hg), ambas acopladas a *Espectrofotometría de Absorción Atómica* (**CV-AAS** y **GH-AAS**, por sus siglas en inglés).
- Definir los instrumentos y procesos necesarios para llevar a cabo la determinación cuantitativa de determinados elementos.
- Nombrar aquellos elementos químicos susceptibles de ser analizados con la técnica de Vapor frío y de Generación de Hidruros.

3 Introducción

La técnica de Generación de Hidruros y la de Vapor Frío son métodos de análisis directos de determinados analitos, basados en la volatilización del elemento de interés. Estas técnicas implican la separación del analito por volatilización a temperatura ambiente, para el Hg, o a temperatura elevada para As, Bi, Pb, Se, Sn, Te y Hg [1]. Las especies volátiles generadas se transportan mediante una corriente de gas inerte, principalmente Argón, hasta un equipo de Espectrofotometría de Absorción Atómica que realiza la determinación cuantitativa del elemento estudiado (Fig. 1). [2].

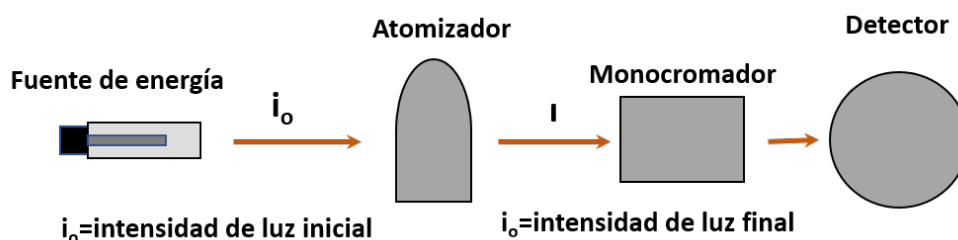


Figura 1. Componentes de un sistema de medida por Espectrofotometría de Absorción Atómica.

4 Desarrollo

En este apartado se describen los conceptos generales en los que se basa la técnica de *Generación de Hidruros* y la de *Vapor Frio* acoplada a *Espectrofotometría de Absorción Atómica* (AAS). Se explica el proceso analítico cuantitativo, qué equipos instrumentales se utilizan y por último se nombran qué analitos son susceptibles de ser determinados con esta técnica.

4.1 Conceptos teóricos generales

La Generación de Hidruros con la consiguiente detección por Espectrofotometría de Absorción Atómica (GH-AAS) consta de 3 etapas (Fig. 2):

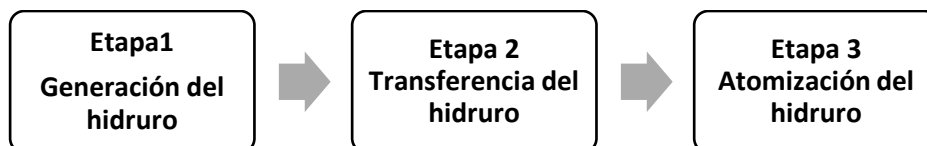
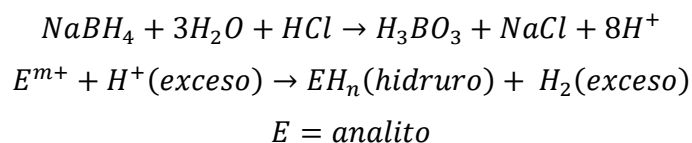


Figura 2. Etapas del proceso de Generación del Hidruro y determinación por Absorción Atómica

¿En qué consisten cada una de estas etapas?:

Etapa 1.-La muestra conteniendo el analito de interés se mezcla con un agente reductor generalmente borohidruro, y con un medio ácido como el ácido clorhídrico (HCl). Esta reacción produce hidrógeno atómico que reacciona con el analito en solución (As, Se, Sn, Pb, Sb, Ge, Bi y Te) para formar hidruros volátiles [3]. Las reacciones que tienen lugar son las siguientes:



Etapa 2.-La cuantificación de los hidruros metálicos se realiza mediante Absorción Atómica, para lo cual los hidruros generados son arrastrados por una corriente de gas portador inerte (generalmente Argón) hacia la unidad de atomización que se encuentra situada en el camino óptico de un equipo de Absorción Atómica.

¿Qué es el sistema de atomización de un equipo de absorción atómica?

Es el sistema que realiza el proceso mediante el cual a la muestra se le suministra energía suficiente para la disociación del analito y la formación de átomos libres.

Etapas 3.-La unidad de atomización en este caso, consiste en una celda de cuarzo, que es calentada con una llama de aire-acetileno o con un sistema de calentamiento eléctrico. Dicha célula es necesario calentarla para algunos elementos aproximadamente a 800°C, sin embargo, no precisa dicho calentamiento para otros, por ejemplo, el mercurio. En este último caso se habla de **Técnica de Vapor Frío**.

En el atomizador del equipo de Absorción Atómica se realiza el proceso en el cual los átomos en estado fundamental pueden absorber energía de una radiación a una longitud de onda específica y pasar al estado excitado. La cantidad de energía absorbida por la muestra en forma de fotones de radiación es proporcional a la cantidad de átomos en estado fundamental, y esta energía absorbida nos permite cuantificar el elemento de interés contenido en la muestra (Fig.3) [4].

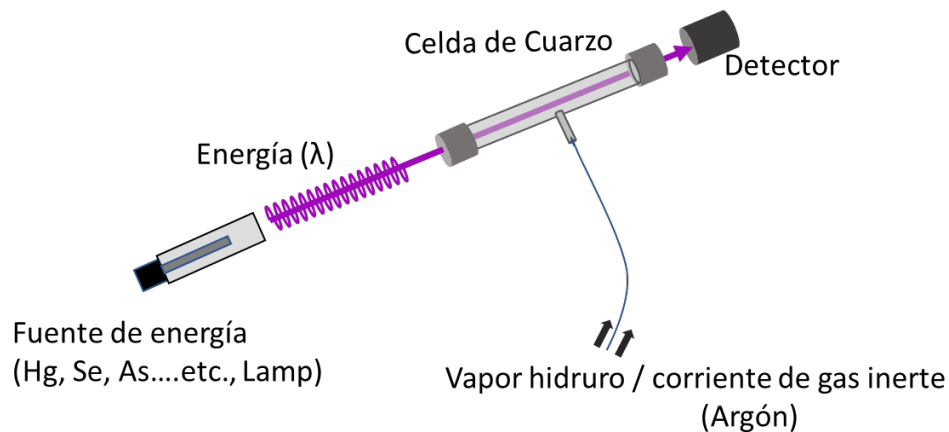


Figura 3. Proceso de atomización de los hidruros

La **Generación de Vapor Frío** acoplada a EAA es la técnica que más se utiliza para la determinación de Hg por su simplicidad, alta sensibilidad y por estar libre de interferencias [2]. Esta técnica consta de las mismas etapas que la Generación de Hidruros: Generación del Vapor de mercurio (Hg^0), Transferencia del vapor y Detección con Espectrofotometría de Absorción Atómica (Fig. 4) [2].

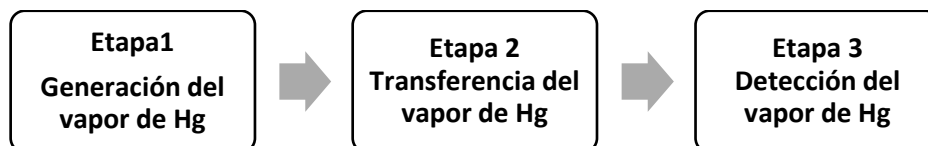
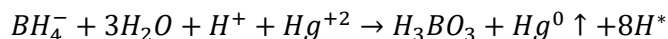


Figura 4. Etapas del proceso de Generación del vapor de Hg^0 y determinación por Absorción Atómica

El mercurio es el único elemento determinado por Espectrofotometría de Absorción Atómica que puede existir en fase de vapor como Hg^0 a temperatura ambiente. Por esta razón no se requiere ningún calentamiento de la celda de cuarzo para su determinación.

Para la formación del vapor de Hg^0 , la muestra acidificada que contiene el mercurio iónico (Hg^{+2}) se mezcla con el agente reductor ($SnCl_2$ o $NaBH_4$) según la ecuación:



Una vez formado el vapor de Hg^0 , se transfiere mediante la corriente de gas inerte (Ar) a la celda de cuarzo, al igual que en el caso de los hidruros. En la celda de cuarzo se realiza el proceso en el cual los átomos de Hg^0 pasan al estado excitado debido a que absorben energía de una radiación a la longitud de onda específica. La cantidad de energía absorbida por la muestra en forma de fotones de radiación, es proporcional a la concentración de mercurio en la muestra.

4.2 Ventajas y desventajas de las técnicas de Generación de Vapor.

Las ventajas y desventajas de las técnicas de generación de Vapor (Generación de Hidruros y Vapor Frío) se muestran en la Tabla 1 [2,5]:

Ventajas	Desventajas
Alta producción de especies volátiles y eficiencia en su transporte	Necesidad de pretratamiento de la muestra
Separación del analito de matrices complejas	Sistema complejo, involucra reacciones en línea
Reducción de interferencias	Formación de espumas y aerosoles
Automatización en sistemas de producción del vapor de hidruros (por inyección de flujo y continuo)	Aplicación a un número limitado de analitos
Alta frecuencia de análisis	Capacidad limitada para el análisis multi-elemental
Bajos límites de detección	
Económicamente accesible	

Tabla 1. Ventajas y desventajas de la técnica de Generación de Hidruros

4.3 Instrumentación en la Generación de Hidruros/Vapor Frío con acoplamiento de Absorción Atómica.

Las etapas que este tipo de análisis requiere (toma de muestra, separación del analito, eliminación de interferencias, medición del analito, tratamiento de los datos obtenidos, etc.)

pueden llevarse a cabo de forma automática. Uno de los sistemas que permiten la automatización de la generación de hidruros y generación de vapor frío es el llamado Sistema de Análisis por Inyección de Flujo (FIAS, por sus siglas en inglés).

¿Cómo trabajan los sistemas automatizados FIAS?, ... los sistemas FIAS permiten la introducción de la muestra mediante una válvula de inyección en un canal por el que circula una corriente de fluido portador (Carrier) y se van haciendo confluir los distintos reactivos necesarios en el método analítico. Una bomba peristáltica es la encargada de la propulsión de los líquidos, y la longitud de los tubos por los que fluyen la muestra, reactivos y mezcla de ambos, así como la velocidad de rotación de la bomba son los que fijan el tiempo de reacción (Fig. 5 y 6) [5].

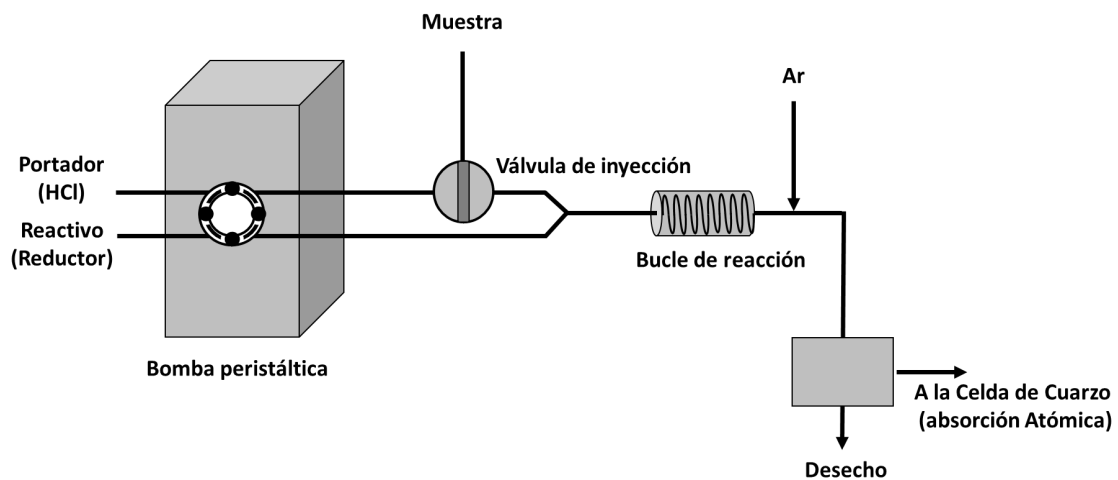


Figura 5. Esquema de un sistema automatizado de Análisis por Inyección de Flujo

¿Qué ventajas tienen los sistemas FIAS? ... , este sistema automatizado presenta una serie de ventajas como análisis de un mayor número de muestras, pocas interferencias, reducida contaminación y reducido consumo de muestra y reactivos.



Figura 6. Sistema automatizado de Análisis por Inyección de Flujo

4.4 Elementos determinados por Generación de Hidruros/Vapor frio.

Las determinaciones por Generación de Hidruros con la consiguiente detección por Espectrofotometría de Absorción Atómica, incluyen los hidruros de los siguientes elementos metálicos: Arsénico, Bismuto, Germanio, Plomo, Antimonio, Selenio, Estaño y Teluro. (Fig. 7).

As	Bi	Ge
Pb	Sb	Se
Sn	Te	

Figura 7. Elementos analizados por la técnica de Generación de Hidruros

La técnica de Vapor frio acoplada a Espectrofotometría de Absorción Atómica se aplica a la determinación de Hg ya que, como se ha comentado anteriormente, solo el mercurio puede existir en fase de vapor como Hg^0 a temperatura ambiente.

5 Cierre

Este objeto de aprendizaje tiene como resultado de aprendizaje:

- describir de forma general los principios en los que se basan las técnicas de Generación de Vapor acopladas a Espectrofotometría de Absorción Atómica.
- comentar más en concreto las etapas y procesos que tienen lugar en el análisis de los elementos determinados con Generación de Vapor y Espectrofotometría de Absorción Atómica.
- por último, identificar los elementos químicos que pueden determinarse con esta técnica instrumental

6 Bibliografía

- [1] González Pérez, C. Espectrofotometría de Absorción Atómica. Tema 5.
http://ocw.usal.es/ciencias-experimentales/analisis-aplicado-a-la-ingenieria-quimica/contenidos/course_files/Tema_5.pdf
- [2] Moscoso Pérez, C.M.,2003. Determinación de metales formadores de vapor Tesis. Departamento de Química Analítica. Universidad de A Coruña.
<https://core.ac.uk › download › pdf>
<http://hdl.handle.net/2183/18385>
- [3] Chaparro Carrillo, L.L. 2010. Desarrollo de un sistema automatizado para la determinación en línea de DMA y arsénico inorgánico por fluorescencia atómica.
<https://cimav.repositorioinstitucional.mx/jspui/bitstream/1004/401/1/Tesis%20Laura%20Lizeth%20Chaparro%20Carrillo.pdf>



[4] García Niño G. C. 2010. Determinación de Mercurio por Generación de Vapor Frío y Detección Vía Absorción y Fluorescencia Atómica. Trabajo de Grado en Química.
<http://159.90.80.55/tesis/000149413.pdf>

[5] chaparro Carrillo L.L. 2010. Desarrollo de un sistema automatizado para la determinación en línea de DMA y Arsénico inorgánico por fluorescencia atómica. Tesis de maestría.
<https://cimav.repositorioinstitucional.mx/jspui/handle/1004/401>